

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-042602

(43)Date of publication of application : 12.03.1983

(51)Int.Cl.

C08F 8/00

C08F 8/42

(21)Application number : 56-140571

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.09.1981

(72)Inventor : ITO TETSUO  
MASUDA FUSAYOSHI  
TANAKA KENJI  
MITA KOJI

## (54) PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: A water-insoluble resin having enhanced uniform water penetration and an extremely high water absorption rate, prepared by reacting a hydrophilic crosslinked polymer powder with a crosslinking agent to crosslink its surface further.

CONSTITUTION: A water-insoluble hydrophilic crosslinked polymer having hydrophilic groups, i.e., hydroxyl group and/or carboxyl group (e.g., crosslinked starch/ acrylic acid graft copolymer) is prepared by reacting a water-soluble monomer (or a monomer which, when hydrolyzed, becomes water-soluble), a polysaccharide and a crosslinking agent. Then a water-absorbing resin is prepared by dispersing the above hydrophilic crosslinked polymer in a dispersing medium (e.g., alcohol/ water mixed solvent), adding thereto about 0.01W10wt%, based on the polymer, crosslinking agent (e.g., polyvalent metal salt, epihalohydrin), reacting the mixture at about 15W150° C for about 1W120min to thereby crosslink the polymer surface further and then drying the polymer at about 40W150° C for about 1W5hr.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—42602

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 8/00  
8/42

識別記号

庁内整理番号  
6946—4 J  
6946—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 吸水性樹脂の製造法

① 特 願 昭56—140571

② 出 願 昭56(1981)9月7日

⑦ 発 明 者 伊藤哲雄  
大津市大萱2丁目6—15

⑧ 発 明 者 増田房義  
京都市右京区鳴滝音戸山町11—  
22

⑦ 発 明 者 田中健治  
大津市竜が丘16の35

⑧ 発 明 者 三田幸司  
京都市東山区今熊野南谷町4—  
18

⑨ 出 願 人 三洋化成工業株式会社  
京都市東山区一橋野本町11番地  
の1

明 細 書

1 発明の名称

吸水性樹脂の製造法

2 特許請求の範囲

1 親水基として水酸基および／またはカルボキシル基を有する水不溶性、親水性架橋重合体を分散媒に分散させ該親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤(CA)とさらに接触反応させ表面をさらに架橋することを特徴とする吸水性樹脂の製造法。

2 (CA)が多価金属塩またはエビハロヒドリンである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 (CA)の量が親水性架橋重合体に対して0.01～10重量%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4 水不溶性親水性架橋重合体が水溶性単量体および／または加水分解により水溶性となる単量体(A)、多糖類(B)および架橋剤(C)を必須成分として重合させ必要により加水分解を行な

つて得られる重合体である特許請求の範囲第1項～第3項の記載の製造法。

8 発明の詳細な説明

本発明は吸水性樹脂の製造法に関するものである。さらに詳しくは著るしく高い吸水速度を有する水不溶性吸水性樹脂の製造法に関するものである。

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエレンオキシド、架橋ポバール、デンブーンポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかつた。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題があつた。この欠点を改良するため、

これら吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった。

本発明者らはこれらの欠点を改良すること、すなわち水の均一な浸透を促進し、著るしく高い吸水速度を有する吸水性樹脂を得ることを目的に鋭意研究を重ねた結果、親水基として水酸基および／またはカルボキシル基を有する親水性架橋重合体の表面を該親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤とさらに架橋を行ない、表面部分と内部とに架橋密度差をもたせた表面部分の架橋密度の大きい吸水性樹脂を得、この樹脂が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化することなく、水の均一な浸透を促進し、著るしく高い吸水速度を有することを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は親水基として水酸基および／

またはカルボキシル基を有する親水性架橋重合体を分散媒中に分散させ該親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤(CA)とさらに接触反応させ表面をさらに架橋することの特徴とする吸水性樹脂の製造法である。

本発明で使用する親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤(CA)としては水酸基、カルボキシル基、などの官能基を有する親水性架橋重合体の架橋に使用される架橋剤があげられる。  
上記架橋剤(CA)としては多価金属塩(多価金属としてはMg, Ca, Ba, Znなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属; 塩としてはハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩など; 具体的な化合物としては硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウムなど)、ハロエポキシアルカン(エピタロルヒドリン、α-メチルエピタロルヒドリンなど)、; ポリエポキシ化合物(エチレングリコールジグリシジルエーテル、ア

ロビレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1, 3-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エピタロルヒドリン型エポキシ樹脂など)およびアルデヒド類(ホルマリンなどのアルデヒド、グリオキザール、チオジアセトアルデヒドなどのアルデヒドなど)があげられる。これらのうち好ましいものは多価金属塩およびハロエポキシアルカンであり、とくに好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩およびエピタロルヒドリンである。

本発明で使用する親水性架橋重合体としては水溶性単量体および／または加水分解により水溶性となる単量体(A)と多糖類(B)を重合させたものたとえばデンブアン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩など; (A)と架橋剤(C)との重合体たとえばジビニル化合物(メチレンビスアクリルアミドなど)で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、

特開昭52-14689号、特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど; (A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行なうことにより得られる重合体たとえば特公昭53-46199号、特公昭53-46200号および特公昭55-4462号記載の架橋されたデンブアン-アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンブアン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

本発明で使用する分散媒としては、親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤(CA)を溶解させ、親水性架橋重合体を分散させる分散媒であればとくに限定されずたとえば親水性有機分散媒および水と親水性有機分散媒との混合物があげられる。親水性有機分散媒としては炭素数1~4のアルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど)、ケトン(アセトンなど)、アミド(N, N-ジメチルホ

ルムアミドなど), スルホキシド (ジメチルスルホキシドなど) およびこれらの二種以上の混合物があげられる。

これらのうち好ましい分散媒は上記アルコール、  
上記アルコールと水との混合物およびケトンと水  
との混合物である。

親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤 (CA) の使用量は、親水性架橋重合体に対して通常 0.01 ~ 1.0 重量% 好ましくは 0.1 ~ 5 重量% である。0.01 重量% 未満では親水性架橋重合体の表面部分と内部とに十分な架橋密度差が得られず、吸水速度を改良した吸水性樹脂を得難い。1.0 重量% より大きいと吸水速度の改良はできるものの吸水能力の低下がいちぢるしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

本発明において親水基として水酸基および／またはカルボキシル基を有する親水性架橋重合体を該親水性架橋重合体の官能基と反応し得る架橋剤（CA）と接触反応させる方法としては、たとえば架橋剤（CA）含有の分散媒中に親水性架橋重

合体を分散させ攪拌下接触反応を行なう方法、

(この場合の分散媒中の固形分濃度は通常 20 ~ 70 重量%である), 分散媒中に親水性架橋重合体を分散させた後、架橋剤 (CA) を加え攪拌下接触反応させる方法、および該架橋剤 (CA) 含有の分散媒を親水性架橋重合体に散布し接触反応を行なう方法があげられる。

接触反応ないし表面架橋反応に用いる親水性架橋重合体の形態はとくに限定されず、粉状、粒状、フィルム状、繊維状のものいづれでもよい。

接触反応において温度は通常  $15 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、  
好ましくは  $15 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、時間は  $1 \sim 120$  分好ま  
しくは  $2 \sim 30$  分である。要はいろいろ。

表面架橋された吸水性樹脂はその後乾燥される。  
乾燥の条件は通常40~150℃で1~5時間、  
好ましくは50~70℃で2~4時間である。

乾燥後は粉碎してもよく、粉碎した後、水に分散し保水させてもよく、また、かさ高の製品を得るためには粉碎後さらに水とアルコールとの混合溶媒で洗浄したのち乾燥・粉碎してもよい。

は吸本品(表面塗層処理前)に比して通常2倍以上( $\epsilon = 3$  以上)倍以上、(急速)吸水速度が低下せず( $\epsilon = 1$  以下)の  
 時間)に改善した。 以上  
 本発明によつて得られる吸水性樹脂の吸水速度

本発明によつて得られる吸水性樹脂の吸水速度は、 $177 \sim 105 \mu$  の粉末の場合、吸水速度  $1 \sim 3$  分の従来品が  $5 \sim 30$  秒となり、 $500 \sim 105 \mu$  の粉末の場合、吸水速度  $2 \sim 5$  分の従来品が  $20 \sim 60$  秒となつた。

本発明で得られた吸水性樹脂には増量剤，顔料，紫外線吸収剤，酸化防止剤，防カビ剤，殺菌剤，殺虫剤，除草剤，肥料，香料，消臭剤などを含有させて用いてもよい。

本発明で得られた吸水性樹脂は種々の特長を有する。たとえば：

(1) 水にかぎらず塩溶液；尿，血液などの人体排出液などに対しても高い吸水速度を示す。従来の吸水性樹脂の場合は，尿，血液などの吸水速度が遅いため他への汚染などの問題があつたが，本発明で得られる吸水性樹脂は著しく高い吸水速度を有しており，速やかに尿，血液などを吸収して他への汚染を防ぐ。

(2) 本発明吸水性樹脂は  $63\mu$  以下の微粉においても水中でママコを生ずることなく均一な水の浸

透が行なわれ、速やかに吸水性樹脂の分散液となる。したがって吸水性樹脂を水に膨潤させる場合容易であるという効果を奏する。

本発明により得られる吸水性樹脂の用途は多岐にわたり、たとえば高い吸水速度を有する点から紙おむつ、生理用品、ガーゼ、紙タオルなどの用途がある。また吸水性樹脂を水に膨潤させて保水材を容易に製造できる点からケミカルカイロ、シツプ剤、パツプ剤などの用途もある。

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。なお実施例における吸水速度の測定は以下のようにして<sup>普通</sup>行なつた。すなわち100 mlのビーカーに生理食塩水50 mlを加えマグネチックスターラーにて攪拌子を回転させ吸水性樹脂投入後攪拌子の停止までの時間を測定し吸水速度とした。

### 比較例 1

特公昭 53-46199号 実施例 4 の方法に従つてトウモロコシデンプン、アクリル酸、アクリル酸ナト

リウムおよびN, N'-メチレンビスアクリルアミドを反応させて親水性架橋重合体の粉末(177~105 $\mu$ )を得た。この親水性架橋重合体の吸水速度を上記測定法に従つて測定した結果、均一な水の吸収が行なわれず吸水速度は145秒であつた。

#### 実施例 1

比較例1で得た親水性架橋重合体100部を硝酸カルシウム5部、エチルアルコール80部および水10部の溶液中に加え、25℃で5分間攪拌し表面処理を施した。その後、濾過を行ない得られた粉末を60℃で3時間減圧乾燥し99部の比較例1と同程度の粒度分布の粉末状の吸水性樹脂を得た。このものの吸水速度は7.5秒であつた。

#### 比較例 2

#### 実施例 2

特公昭53-46199号実施例1の方法によりゲル化コムギデンブ、アクリルアミドおよびN, N'-メチレンビスアクリルアミドを反応させて粒度

100部よりなる溶液と75~80℃(還流条件)で2時間反応させた。過剰の水酸化カリウムを氷酢酸でPH7.5に中和し、濾過を行ない粒度177~105 $\mu$ の粉末の自己架橋した親水性架橋重合体を得た。このものの吸水速度は82秒であつた。

#### 実施例 3

比較例3で得た親水性架橋重合体50部を塩化アルミニウム1部、メチルアルコール50部および水5部の溶液に加えて、20℃で10分間攪拌して表面処理を施した。その後濾過を行ない、60℃で3時間減圧乾燥して比較例3と同様の粒度分布の粉末状の吸水性樹脂を得た。このものの吸水速度は121秒であつた。

#### 比較例 4

四つ口丸底フラスコにノルマルヘキサン200部、ソルビタンモノステアレート2部、アクリル酸9部、アクリル酸ナトリウム2.8部および水40部を加え20℃で10分間攪拌を行なつた。次いで混合液に窒素ガスを吹きこんで溶存酸を除去した後、過硫酸カリウム0.1部を加えて溶解させ、

177~105 $\mu$ に調整した親水性架橋重合体を得た。このものの吸水速度は65秒であつた。

#### 実施例 2

エピクロルヒドリン2部、アセトン8部および水2部の溶液を比較例2で得た親水性架橋重合体100部に対して均一に散布して表面処理を施した後、60℃で3時間減圧乾燥し、101部のほぼ同様の粒度分布の粉末状の吸水性樹脂を得た。このものの吸水速度は149秒であつた。

#### 比較例 3

四つ口丸底フラスコに水1000部およびトウモロコシデンブ90部を加えて70℃で0.5時間攪拌してスラリーとした後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸を追い出した。次いで、混合物を20℃に冷却した後、アクリロニトリル70部および50部の硝酸第2セリウムアンモニウム溶液[1N硝酸における0.1モルセリウムイオン]をこの順序で添加し、混合物を20~50℃の温度範囲で1時間反応させた。このスラリーを水25部、水酸化カリウム12部および9.5%エチルアルコール

僅かに窒素ガスを導入しつつ60℃で3時間攪拌しながら反応させた。反応後、濾過を行ない60℃で3時間減圧乾燥して粒度177~105 $\mu$ の粉末状の自己架橋した親水性架橋重合体を得た。吸水速度を測定したところ、110秒であつた。この重合体は均一な水の吸収が行なわれなかつた。

#### 実施例 4

比較例3で得られた親水性架橋重合体50部をエピクロルヒドリン2部、イソプロピルアルコール50部および水7部の溶液中に加え、25℃で5分間攪拌して表面処理を施した。その後減圧濾過を行ない、60℃で3時間減圧乾燥して比較例4と同様の粒度分布の粉末状の吸水性樹脂を得た。吸水速度は213秒であつた。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

